

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-166747

(43) Date of publication of application : 14.06.1994

(51) Int.CI. 2086 65/78

(21) Application number : 04-321761 (71) Applicant : TORAY IND INC

(22) Date of filing : 01.12.1992 (72) Inventor : MORITA TORU
OKASAKA HIDESADA

(54) DEPOLYMERIZATION OF AROMATIC POLYESTER

(57) Abstract:

PURPOSE: To carry out the depolymerization of an aromatic polyester and obtain a depolymerized aromatic polyester having high quality in high productivity at a low cost by adding an aromatic polyester to a specific reaction system, depolymerizing the aromatic polyester under specific conditions and supplying the produced aromatic dicarboxylate, etc., to a polymerization reaction system.

CONSTITUTION: A reaction system containing an aromatic dicarboxylate and its oligomer is incorporated with an aromatic polyester, depolymerized at 200-250° C, incorporated with an alkylene glycol in an amount of 0.5-5.0mol based on 1mol of the acid component constituting the aromatic polyester added to the system and further depolymerized at 200-250° C. A part of the obtained aromatic dicarboxylic acid and its oligomer is supplied to a polymerization reaction system to perform the depolymerization of the aromatic polyester.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.07.1999

[Date of sending the examiner's

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-166747

(43)公開日 平成6年(1994)6月14日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 G 63/78

識別記号

NLM

序内整理番号

7107-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21)出願番号

特願平4-321761

(22)出願日

平成4年(1992)12月1日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 森田 融

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72)発明者 岡坂 秀真

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(54)【発明の名称】 芳香族ポリエステルの解重合方法

(57)【要約】

【構成】芳香族ポリエステルをアルキレンジリコールで解重合するに際し、該芳香族ポリエステルの前駆化合物である芳香族ジカルボキシレートおよびその低重合体の存在下に芳香族ポリエステルを添加し、次いで該ポリエステルを構成する酸成分に対してアルキレンジリコール0.5～5.0倍モル添加し解重合反応を行い、さらに200～250°Cで解重合反応を行なって得られた芳香族ジカルボキシレートおよびその低重合体の一部を重縮合反応系へ供給する、芳香族ポリエステルの解重合法。

【効果】本発明によれば、解重合反応時間が大巾に短縮し、経済性ないし生産性が著しく向上する。また再生ポリエステルは軟化点や色調が良好な特性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族ポリエステルをアルキレングリコールで解重合するに際して、芳香族ジカルボキシレートおよびその低重合体を溶融状態で存在させた反応系に、まず芳香族ポリエステルを添加して200～250℃で解重合反応を行い、次いでアルキレングリコールを、添加した芳香族ポリエステルを構成する酸性分に対して0.5～5.0倍モル添加し、さらに200～250℃で解重合反応を行うことによって得られた芳香族ジカルボキシレートおよびその低重合体の一部を重合反応系に供給することを特徴とする芳香族ポリエステルの解重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は芳香族ポリエステルの解重合方法に関するものである。さらに詳しくは芳香族ポリエステル屑をアルキレングリコールで短時間で解重合反応を行った後、再度高品位な芳香族ポリエステルとして再生するための、芳香族ポリエステル屑の解重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート(PET)や、ポリエチレンナフタレート(PEN)などで代表される芳香族ポリエステル(以下単にポリエステルという)は、優れた力学特性、耐候性、電気絶縁性、耐薬品性を有しているため、ボトル、フィルム、繊維、その他の成型品として広く使用されている。

【0003】しかしながら、これらのポリエステルは樹脂の製造段階や成型加工段階で屑が発生したり、製品化した後においても使用後に廃棄されてしまう場合が多い。

【0004】そこで従来から、これら屑を回収する方法が種々検討されている。例えば、PETにメタノールを添加してジメチルテレフタレート(DMT)とエチレングリコール(EG)に分解する方法(特公昭32-8069号公報、特公昭42-8855号公報など)、PETにEGを添加して解重合した後、メタノールを添加してDMTを回収する方法(特開昭48-62732号公報)が開示されている。これらの方法では比較的高品位の再生PETが得られるものの、回収装置が複雑であるため経済的に好ましくないなどという問題点があった。また、PETをEGで解重合する際の解重合時間を短縮する目的で、PETを特定の条件で解重合する方法(特開昭60-248646号公報)が開示されているが、この方法によっても解重合反応時間の改良が不十分などという問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、芳香族ポリエステル屑の解重合における上記従来技術の問題点を解消し、特にその解重合のより短時間化によって経

済性を向上させ、しかも再生された芳香族ポリエステルの軟化点低下を抑制することになる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、芳香族ポリエステルをアルキレングリコールで解重合するに際して、芳香族ジカルボキシレートおよびその低重合体を溶融状態で存在させた反応系に、まず芳香族ポリエステルを添加して200～250℃で解重合反応を行い、次いでアルキレングリコールを、添加した芳香族ポリエステルを構成する酸性分に対して0.5～5.0倍モル添加し、さらに200～250℃で解重合反応を行うことによって得られた芳香族ジカルボキシレートおよびその低重合体の一部を重合反応系に供給することを特徴とする芳香族ポリエステルの解重合方法によって解決することができる。

【0007】本発明における芳香族ポリエステル(以下単にポリエステルという)とは、酸成分として、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸およびその低級アルキルエステルなどおよび、グリコール成分として、EG、ジエチレングリコール、ブタンジオール、シクロヘキサンジメタノールなどからなるポリエステルである。

【0008】具体的には、PET、2,6-PEN、ポリブチレンテレフタレートなどを挙げることができる。これらのポリエステルはホモポリマであっても共重合ポリマであってもよいが、ホモポリマと共に重合ポリマを混入させることは最終的に得られるポリエステルの品質管理上好ましい。また、共重合ポリマの場合は、共重合成分を構成するポリエステルごとに分別することが、ポリエステルの品質管理上好ましい。また目的によっては、上記したジカルボン酸成分およびグリコール成分を2種類以上使用することもでき、さらにはポリエチレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリアルキレングリコールや、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族カルボン酸や5-ナトルムスルホイソフタル酸、ヒドロキ安息香酸などを使用することもできる。

【0009】本発明で使用するポリエステル屑の形状は特に規制はない。例えば、フィルム屑やボトルを裁断したフレーク状屑、繊維状屑、ブロック状屑などが挙げられるが、フレーク状屑は圧縮固化しペレット状にすれば見掛け比重が大きくなるため好ましく、ブロック状屑は1cm³以下とすればポリエステルの溶解時間が短縮できるため好ましい。

【0010】本発明の特徴は、芳香族ポリエステルをアルキレングリコールで解重合するに際して、芳香族ポリエステルの前駆化合物である芳香族ジカルボキシレートおよびその低重合体(以下低重合体とい)を溶融貯留した反応系に、まず芳香族ポリエステルを添加して解重合反応を行い、次いでアルキレングリコールを添加して

さらに解重合反応を行うことにより低重合体を製造し、その低重合体の一部を重縮合反応系に供給することにある。

【0011】本発明の好ましい解重合方法について、PET屑を例に説明する。本発明においてPET屑を解重合するに際し、まず、反応系にビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびその低重合体(以下BHTという)を溶融貯留しておくことが必須である。BHTを貯留しておかないと、換言すると空の解重合缶にPET屑とEGを供給すると、反応系の温度がEGの沸点で保持されてしまい解重合時間が遅延するばかりでなく、再生されるPETの軟化点が低下する。

【0012】貯留BHTとしては、DMTとEGから得られるBHT、テレフタル酸とEGから得られるBHT、あるいはPET屑とEGから得られるBHTを使用することができるが、PET屑を連続的に再生するためには、PET屑とEGから得られるBHTを貯留BHTとすることが好ましい。

【0013】溶融貯留するBHT量は、添加するPET屑の酸成分1モルに対して貯槽BHT成分のモル比で1/4~2/1の範囲であると解重合時間が短縮でき、しかも軟化点の低下が十分抑制できるので望ましい。

【0014】また本発明では溶融貯留したBHTにまずPET屑が添加される。PET屑を添加した後の解重合反応温度は、溶融貯留したBHTの温度より高くすることができるため解重合反応速度が著しく改良される。通常、PET屑を添加した後の反応温度は、PET屑を添加する以前の貯留BHTの温度よりも5~30°C高くすることが好ましい。

【0015】このようにして得られた比較的高分子量のBHTにEGを添加して、再度解重合反応を行う。このとき添加するEGの量は、貯留BHTへ添加したPET屑の酸成分に対してのモル比(以下単にモル比という)が0.5~5.0にする必要がある。より好ましくは1.0~3.0である。

【0016】一般に、PET屑には異物の混入はある程度避けられない。このような異物はなんらかの手段で除去する必要があり、その方法としてはBHTの段階でフィルタで除去したり、特願平4-94481号公報で提案した遠心分離機などで除去する方法が挙げられ、遠心分離する方法が異物を高精度に除去できるため、さらに好ましい。いずれの方法であってもBHTの融点、比重および溶融粘度などは低いほど異物分離効果が大きくなる。

【0017】しかしながら、上記モル比が0.5倍モル未満の場合は、得られたBHTの融点、比重および溶融粘度などが高いため、BHTに含有している異物を上記の方法によって除去することが困難にある。本発明の方法によれば、融点200°C以下、比重1.2以下および溶融粘度10cP以下とすることができますため、BHT

中の異物を効率よく除去することができる。なお、ここでの比重および溶融粘度は180°Cでの測定値である。【0018】一方、モル比が5.0を越えると、EGの原単位や重縮合反応時のEG除去に要するエネルギー原単位が上昇するのみならず、該BHTを貯留BHTとしたとき、反応系のモル比が高くなるため、BHTの平衡沸点は低くなり解重合反応時間が遅くなるばかりでなく、次工程の重縮合反応時間も遅延することになる。さらには再生されるPETの軟化点も低下するため好ましくない。

【0019】このようにして得られた解重合後のBHTはその一部を重縮合缶へ供給し、重合触媒の存在下で280~300°C、減圧度1mmHg以下で重合反応を行う。このとき、解重合缶に残しておくBHT量は、前述したように次のバッチの貯留用BHTとして用いる際の所要量(PET屑の酸成分に対するモル比:1/4~2/1)としておくのが望ましい。この解重合反応系にBHTの一部を残す理由は、次のバッチの貯留用BHTとして用いる他に、次に示す理由からBHT中の異物除去に効果を奏するからである。

【0020】一般に、解重合反応の完了後のBHTを重縮合反応缶へ供給する場合、解重合缶と重縮合反応缶とのヘッド差を用いる方法や、解重合反応缶から不活性ガスやポンプで重縮合缶へ供給する方法が用いられている。解重合缶のBHT全量を重縮合缶へ供給すると、不活性ガスが解重合缶と重縮合缶の間に設置されているフィルタまたは遠心分離機に供給されてしまうため、フィルタまたは遠心分離機で一旦分離されたた異物が再び清澄BHTに混入するようになる。また解重合反応系に供給されるPET屑に含まれている水分は、解重合缶に設置している精留塔を用いて分離することが好ましい。

【0021】上記の解重合反応時の反応系は常圧下または加圧下のいずれでもよいが、実質的に常圧とするのが設備のメンテナンス上から好ましい。また本発明の方法はバッチプロセスまたは連続プロセスのいずれであってもよい。

【0022】このようにして得られたBHTは、重縮合反応触媒の存在下で再生PETとする。この際の重縮合反応触媒にはグリコール可溶性のアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物などを用いることができる。またPET屑中に重縮合反応触媒の所要量が含有されている場合には、改めて添加する必要はない。

【0023】さらに得られる再生PETの熱安定性を改良するため、公知の熱安定剤や酸化劣化防止剤などを添加することもできる。さらにまた、この再生PETの目的に応じて炭酸カルシウム、酸化チタン、二酸化ケイ素、タルク、カオリンおよびアルミナなどの不活性粒子を添加することもできる。

【0024】【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明

する。なお、本例中の部とは重量部を示し、また各ポリマー特性の測定値は次の方法に従った。

A. ポリマーの固有粘度

o-クロロフェノールを溶媒として、25°Cで測定した。

B. 軟化点

ペネトロメータで測定し、SP (°C) で示した。

C. 色調b値

直読式色差計（スガ試験機社）を用い、チップ状で測定し b 値で示した。

【0025】D. ポリマー中の異物数

チップ 50 g 中に存在している、異物を肉眼で数えた。

【0026】実施例1

比較例1で、解重合缶に残した220°CのBHT 16

4. 6部を貯留BHTとした反応系にPET屑を100部添加した。PET屑の添加と同時に昇温を開始し、15分後に235°Cに到達した時点でEGを64.6部（モル比2.0）添加した。EG添加終了時の缶内温度は215°Cであった。その後さらに加熱を続け30分後に220°Cに到達した。ポリマーは全量溶解していた。さらに220°Cで15分反応を継続し解重合反応を終了させた。全解重合時間は、1.0時間であった。

【0027】次いで、BHT 164.6部（PETの100部相当）を比較例1と同様にディスク型遠心分離機で異物分離した後重締合反応を行い、再生PETを得た（実験No. 2）。また、実験No. 2と全く同様な操作でバッチ数を重ね、再生PETを得た（実験No. 3～5）。上記（実験No. 2～5）の解重合条件、解重合時間および再生PETのポリマー特性を表1にまとめた。

【0028】比較例1

攪拌機、加熱コイルおよび精留塔を備えた解重合缶にPET屑200部、EG 129.2部（EG/酸成分モル比2.0）を仕込んで加熱を開始した。加熱開始直後から精留塔頂が水の沸点を示したとき以外は、留出するEGの全量を解重合缶へ還流するようにした。昇温を開始した後しばらくは、反応系にはPET屑と未反応のEGが多量に存在しているため、EGの沸点である197°Cから200°Cまで昇温するのに2.0時間を要した。その後さらに加熱し、加熱を開始してから4時間後に220°Cに到達した。ポリマーは全量溶解していた。さらに220°Cで15分反応を継続し解重合反応を終了させた。全解重合時間は、4時間15分を要した。次いで、解重合缶を0.2 kg/cm²に窒素で加圧して、BHT 164.6部（PET 100部相当）をディスク型遠心分離機に供給して異物を分離した後、重締合反応缶に移行し、常法に従って重締合反応を終了させた（実験No. 1）。本例においては解重合時間が長く、固有粘度が0.625、軟化点が259.3°C、色調b値が6.2と、再生PETのポリマー特性も好ましくなかった。な

お、上記（実験No. 1）の解重合条件、解重合時間および再生PETのポリマー特性を表1にまとめた。

【0029】比較例2

実施例1で、解重合缶に残した220°CのBHT 16

4. 6部を貯留BHTとした反応系にPET屑100部とEG 64.5部を同時に添加し、昇温を開始した。添加終了時の缶内温度は205°Cであった。さらに実施例2と同様に缶内の加熱を継続し、1時間45分後220°Cに到達した。屑ポリマーは全量溶解していた。さらに220°Cで15分反応を継続し解重合反応を終了させた（実験No. 6）。全解重合時間は2時間であり、解重合時間が長かった。上記（実験No. 6）の解重合条件、解重合時間および再生PETのポリマー特性を表2にまとめた。

【0030】実施例2～4、比較例3～4

EGの添加量を変更し、解重合反応時のモル比を変えた以外は、実施例1の実験No. 2と同様にして解重合反応を行ったBHTを、ディスク型遠心分離機へ供給した後、重締合反応缶へ供給して重締合反応を完結させた（実験No. 7～11）。

【0031】モル比が本発明の範囲に満たない場合には、異物の分離が不十分であった（比較例3、実験No. 10）。またモル比が本発明の範囲を越えた場合には、解重合時間が長くしかも重締合反応性が悪く（固有粘度の上昇が遅い）、軟化点の低いポリマーであった（比較例4、実験No. 11）。

【0032】上記（実験No. 7～11）の解重合条件、解重合時間および再生PETのポリマー特性を表2、3にまとめた。

【0033】実施例5～6、比較例5～8

PET屑添加時の貯留BHTの温度とPET屑添加後の解重合温度およびEG添加後の解重合温度を表3、4で示した条件で解重合反応を行った（実験No. 12～17）。

【0034】PET屑添加時の貯留BHT温度が、本発明の範囲に満たない温度にPET屑を添加すると系内のBHTが固まってしまい攪拌ムラがおこり解重合時間も遅く（比較例5、実験No. 14）、PET屑添加時の貯留BHT温度が、本発明の範囲を越えた場合には、軟化点が低く、色調の好ましくないポリマーしか得られなかった（比較例6、実験No. 15）。

【0035】一方、EG添加後の解重合温度が、本発明の範囲に満たない場合には、解重合温度が著しく遅延し、軟化点や色調も好ましいポリマーが得られず（比較例7、実験No. 16）、本発明の範囲を越えた場合も、軟化点が低く、色調の好ましくないポリマーしか得られなかった（比較例8、実験No. 17）。上記（実験No. 12～17）の解重合条件、解重合時間および再生PETのポリマー特性を表3、4にまとめた。

【0036】比較例9

実験No. 5のBHTを重縮合缶へ移行した後の残留BHT 164.6部の全量を、さらに実験No. 5と同様に解重合反応缶を0.2 f kg/cm²に窒素で加圧して、遠心分離機を経由し重縮合缶へ移行した。移行終了後に窒素圧を遠心分離機を経由で重縮合缶から放圧した。その後実験No. 5と同様にしてポリマを得た(実験No. 18)。

【0037】本例では、BHT移行終了時にBHTの一*

* 部を解重合缶に残さず、しかもBHT全量の移行を窒素ガスによつたため、解重合缶と重縮合缶との間に設置された遠心分離機に直接窒素ガスが供給されるため、遠心分離機で一旦分離された異物が再び清澄BHTに混入し、再生ポリマ中の異物が35個と著しく増大した。

【0038】

【表1】

表 1

| | | 比較例1 | | 実施例1 | | | |
|-------------|-----------------|----------|-------|-------|--------|--------|-----|
| 実験 No. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| 解重合条件 | 貯留BHT | EGモル比(-) | - | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | 温度(℃) | - | 220 | 220 | 220 | 220 | |
| | PET添加後の解重合温度(℃) | - | 235 | 235 | 235 | 235 | |
| | EG添加後の条件 | EGモル比(-) | - | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | | 解重合温度(℃) | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 |
| 解重合時間 | | 4:15 | 1:00 | 1:02 | 1:02 | 0:58 | |
| 再生PETのポリマ特性 | 固有粘度(-) | 0.625 | 0.623 | 0.624 | 0.625 | 0.622 | |
| | 軟化点(℃) | 259.3 | 259.7 | 259.8 | 259.9 | 259.8 | |
| | 色調b値(-) | 6.2 | 5.4 | 5.2 | 5.3 | 5.3 | |
| | 異物数(個/50g) | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | |
| 備 考 | | 貯留なし | 1パッチ目 | 5パッチ目 | 10パッチ目 | 30パッチ目 | |

【表2】

表 2

| | | 比較例2 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 |
|-------------|------------|------------------|-------|-------|-------|
| 実験 No. | | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 解重合条件 | 貯留時間 | EGモル比(-) | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | | 温度(°C) | 220 | 220 | 220 |
| | | PET添加後の解重合温度(°C) | 235 | 235 | 235 |
| | EG添加後の条件 | EGモル比(-) | 2.0 | 0.8 | 1.0 |
| | | 解重合温度(°C) | 220 | 230 | 230 |
| 解重合時間 | | 2:00 | 0:55 | 0.58 | 1:08 |
| 再生PETのポリマ特性 | 固有粘度(-) | 0.623 | 0.635 | 0.632 | 0.615 |
| | 軟化点(°C) | 259.3 | 259.6 | 259.7 | 259.5 |
| | 色調b値(-) | 5.8 | 5.4 | 5.5 | 5.2 |
| | 異物数(個/50g) | 1 | 2 | 1 | 0 |
| 備 考 | | EG、PETの同時添加 | — | — | — |

【表3】

11

12

表 3

| | | 比較例3 | 比較例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|-------------|----------|-----------------|-------|-------|-------|
| 実験 No. | | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 解重合条件 | 貯留BHT | EGモル比(-) | 2.0 | 2.0 | 1.0 |
| | | 温度(℃) | 220 | 220 | 230 |
| | | PET添加後の解重合温度(℃) | 235 | 235 | 235 |
| | EG添加後の条件 | EGモル比(-) | 0.3 | 7.0 | 2.0 |
| | | 解重合温度(℃) | 220 | 203 | 220 |
| 解重合時間 | | 1:00 | 1:58 | 1:05 | 1:03 |
| 再生PETのポリマ特性 | | 固有粘度(-) | 0.636 | 0.600 | 0.623 |
| | | 軟化点(℃) | 259.7 | 258.5 | 259.8 |
| | | 色調b値(-) | 5.2 | 5.5 | 5.3 |
| | | 異物数(個/50g) | 29 | 0 | 0 |

【表4】

表 4

| | | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 |
|-------------|----------|-----------------|-------|-------|-------|
| 実験 No. | | 14 | 15 | 16 | 17 |
| 解重合条件 | 貯留BHT | EGモル比(-) | 2.0 | 0.7 | 2.0 |
| | | 温度(℃) | 190 | 260 | 220 |
| | | PET添加後の解重合温度(℃) | 230 | 230 | 230 |
| | EG添加後の条件 | EGモル比(-) | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | | 解重合温度(℃) | 220 | 220 | 190 |
| 解重合時間 | | 1:45 | 0:46 | 8:20 | 0:47 |
| 再生PETのポリマ特性 | | 固有粘度(-) | 0.624 | 0.620 | 0.618 |
| | | 軟化点(℃) | 259.7 | 259.2 | 259.2 |
| | | 色調b値(-) | 5.8 | 6.8 | 6.3 |
| | | 異物数(個/50g) | 1 | 0 | 0 |

【0039】

* 50 * 【発明の効果】本発明の解重合方法によれば、解重合用

13

ポリエステルとグリコールとを特定の条件で、溶融BHTが存在する解重合反応系に添加するため、解重合反応時間が短縮され、しかもこのようにして得られた再生BHT、即ち、芳香族ジカルボキシレートおよびその低重合体を再重合することによって、高品位の芳香族ポリエステルが製造でき、繊維、フィルムなどとして再生できる。特に、

14

①. 再生ポリエステルの製造において、解重合反応時間が大巾に短縮されるため経済性ないし生産性が著しく向上する。
 ②. 再生ポリマ中の異物数が大巾に減少する。
 ③. 再生ポリマの軟化点が高く、色調も優れている。
 などの優れた効果を奏する。

【手続補正書】

【提出日】平成5年2月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族ポリエステルをアルキレングリコールで解重合するに際して、芳香族ジカルボキシレートおよびその低重合体を溶融状態で存在させた反応系に、まず芳香族ポリエステルを添加して200～250°Cで解重合反応を行い、次いでアルキレングリコールを添加した芳香族ポリエステルを構成する酸成分に対して0.5～5.0倍モル添加し、さらに200～250°Cで解重合反応を行うことによって得られた芳香族ジカルボキシレートおよびその低重合体の一部を重合反応系に供給することを特徴とする芳香族ポリエステルの解重合方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、芳香族ポリエステルをアルキレングリコールで解重合するに際して、芳香族ジカルボキシレートおよびその低重合体を溶融状態で存在させた反応系に、まず芳香族ポリエステルを添加して200～250°Cで解重合反応を行い、ついでアルキレングリコールを、添加した芳香族ポリエステルを構成する酸成分に対して0.5～5.0倍モル添加し、さらに200～250°Cで解重合反応を行うことによって得られた芳香族ジカルボキシレートおよびその低重合体の一部を重合反応系に供給することを特徴とする芳香族ポリエステルの解重合方法によって解決することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】実施例1

搅拌機、加熱コイル、および精留塔を備えた解重合缶にPET屑100部、EG64.6部(EG/PETモル比2.0)からなるBHT164.6部を220°Cで溶融貯留した反応系に、PET屑を100部添加した。PET屑の添加と同時に昇温を開始し、15分後に235°Cに到達した時点でEGを64.6部(モル比2.0)添加した。EG添加終了時の缶内温度は215°Cであった。その後さらに加熱を続け30分後に220°Cに到達した。ポリマは全量溶解していた。さらに220°Cで15分反応を継続し解重合反応を終了させた。全解重合時間は、1.0時間であった。この間、精留塔頂が水の沸点を示した時以外は、留出するEGの全量が解重合缶に還流するようにした。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】次いで解重合缶を0.2kg/cm²に窒素で加圧して、BHT164.6部(PET100部相当)をディスク型遠心分離機に供給して異物を分離した後、重締合反応缶に移行し、常法に従って重締合反応を終了させた(実験No.1)。再生PETポリマ特性は固有粘度0.623、軟化点259.7°C、色調b値5.4、異物数0であった。さらに実験No.1と全く同様な操作でバッチ数を重ね、再生PETを得た(実験No.2～4)。ポリマ特性を表1に示した。いずれも再現性がよく、良好な品のポリマである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】比較例1

実施例1の解重合缶にPET屑100部、EG64.6部(EG/PETモル比2.0)を仕込んで加熱を開始した。加熱開始直後から精留塔頂が水の沸点を示したとき以外は、留出するEGの全量を解重合缶へ還流するようにした。昇温を開始した後しばらくは、反応系にはP

E T屑と未反応のE Gが多量に存在しているため、E Gの沸点である197°Cから200°Cまで昇温するのに2.0時間を要した。その後さらに加熱し、加熱を開始してから4時間後に220°Cに到達した。ポリマは全量溶解していた。さらに220°Cで15分反応を継続し解重合反応を終了させた。全解重合時間は、4時間15分を要した。次いでBHT164部(0.6部を残した)を実施例1と同様にして異物を分離した後、重締合反応缶に移行し重締合反応を終了させた(実験No.5)。PETとEGを添加する時にBHTを存在させない本例においては解重合時間が長く、固有粘度が0.625、軟化点が259.3°C、色調b値が6.2と再生PETのポリマ特性も好ましくなかった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】実施例2~4、比較例3~4

EGとPETの添加量を変更し、解重合反応時のモル比を変えた以外は、実施例1の実験No.1と同様にして解重合反応を行ったBHTを、ディスク型遠心分離機へ供給した後、重締合反応を完結させた(実験No.7~11)。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】比較例9

実験No.4のBHTを重締合缶へ移行した後の残留BHT164.6部の全量を、実験No.4と同様に解重合反応缶を0.2fkg/cm²に窒素で加圧して、遠心分離機を経由し重締合缶へ移行した。移行終了後に窒素圧を遠心分離機を経由で重締合缶から放圧した。その後実験No.4と同様にしてポリマを得た(実験No.18)。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】本例では、BHT移行終了時にBHTの一部を解重合缶に残さなかつたため、解重合缶と重締合缶との間に設置した遠心分離機に直接窒素ガスが供給されてしまい、遠心分離機で一旦分離された異物が再び清澄BHTに混入し、再生ポリマ中の異物が35個と著しく増大した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】

【表1】

| | | 実施例1 | | | | 比較例1 |
|-----------------|---------------|-------|-------|--------|--------|-------|
| 実験NO | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 解重合 | 貯留EGモル比(-) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | - |
| | BHT温度(℃) | 220 | 220 | 220 | 220 | - |
| PET添加後の解重合温度(℃) | | 235 | 235 | 235 | 235 | - |
| 条件 | E後GEGモル比(-) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | - |
| | の添条件件解重合温度(℃) | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 |
| 解重合時間 | | 1:00 | 1:02 | 1:02 | 0:58 | 4:15 |
| 再生 | 固有粘度(-) | 0.623 | 0.624 | 0.625 | 0.622 | 0.625 |
| | PE軟化点(℃) | 259.7 | 259.8 | 259.9 | 259.8 | 259.3 |
| Tの特性 | 色調b値(-) | 5.4 | 5.2 | 5.3 | 5.3 | 6.2 |
| | 異物数(コ/50g) | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| 備考 | | 1バッチ目 | 5バッチ目 | 10バッチ目 | 30バッチ目 | 貯留なし |